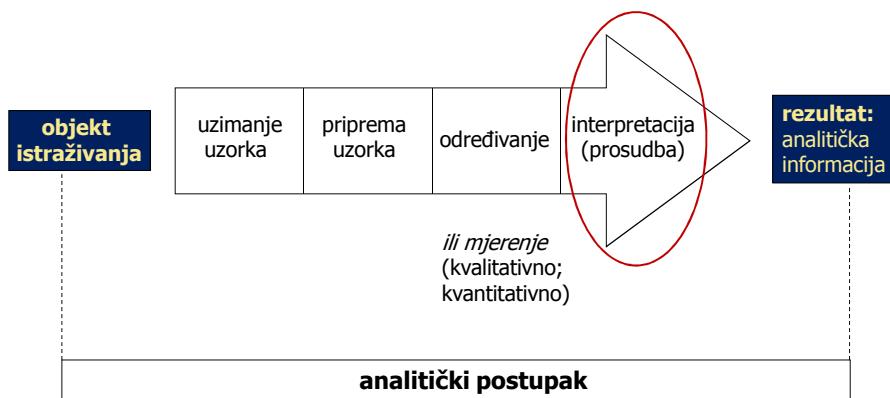


## ANALITIČKA KEMIJA II

- ➔ uvodno predavanje
- ➔ općenito - uzorkovanje; norme i standardi; intelektualno vlasništvo
- ➔ Boltzmannova razdioba
- ➔ **STATISTIKA - osnove**

nositelj: prof.dr.sc. P. Novak  
sastavili: dr.sc.V. Allegretti Živčić; T. Jednačak, dipl. inž.  
Održao: T. Jednačak, dipl. ing. šk.g. 2012/13.

## ANALITIČKI PROCES



### **KRITERIJI KOJI ODREĐUJU KVALITETU REZULTATA ANALIZE:**

- osjetljivost
- selektivnost (specifičnost)
- preciznost
- točnost
- granica detekcije
- granica određivanja



OSNOVE STATISTIKE



“Statistički način mišljenja jednog će dana za svakodnevni život građana postati jednako neophodan kao znanje čitanja i pisanja.”

H.G. Wells (1866-1946)



**Teorija vjerojatnosti:**

- matematička disciplina koja opisuje i primjenjuje pravilnosti povezane uz slučajne događaje
- osnova matematičke statistike

**Matematička statistika:**

- teorija numeričkog opisa i ispitivanja velikog broja događaja koji se pojavljuju u prirodi i društvu.

**Deskriptivna statistika:**

- elementarni dio matematičke statistike
- bavi se opisom, obradom, podjelom i prikazom empirijskih podataka

**Osnovni zadatak statistike:**

donositi zaključke o ukupnom skupu podataka na temelju manjeg skupa podataka dobivenog opazanjem (slučajno uzorkovanje).

⇒ **pogreške u kemijskoj analizi** mogu imati ozbiljne posljedice jer se analitički rezultati često rabe primjerice u

- dijagnozi bolesti,
- prosudbi opasnih otpada i onečišćenja,
- rasvjetljavanju zločina,
- kontroli kvalitete industrijskih proizvoda, itd.

• **mjerena** nužno uključuju **pogreške i nesigurnosti** → ponekad osobne, ponekad prouzročene lošim kalibracijama ili standardizacijama te slučajnim varijacijama i nesigurnostima rezultata

• čestim **kalibracijama, standardizacijama i analizama poznatih uzoraka** može se **smanjiti** sve osim slučajnih pogrešaka i nesigurnosti

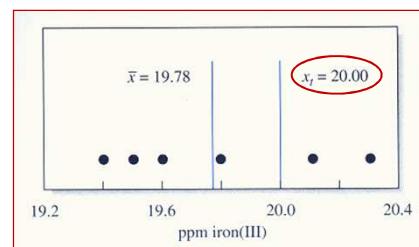
• treba minimizirati pogreške i procijeniti ih s prihvatljivom točnošću  
→ **procjena pouzdanosti rezultata**

## OSNOVNI POJMOVI

- ⇒ **istovjetni uzorci** ⇒ uzorci približno ste veličine, koji se u tijeku analize obrađuju na identičan način (kolokvijalno → "paralelke")
- ⇒ obično se analizira 2-5 istovjetnih uzoraka (praktikum → barem tri!) ⇒ rezultati mjerena rijetko su isti, pa se kao rezultat uzima  
**srednja "najbolja" vrijednost**
  - ↓ srednja vrijednost
  - ↓ medijan
- ⇒ **srednja vrijednost (aritmetička sredina, prosjek)**
  - zbroj mjerena istovjetnih uzoraka / broj mjerena
- ⇒ **medijan**
  - srednji rezultat kada se mjerena poredaju po veličini (za neparan broj podataka)
  - srednja vrijednost središnjeg para rezultata kada se mjerena poredaju po veličini (za paran broj podataka)

### primjer:

- analizirana je standardna otopina željeza(III) ( $c_{\text{prava}} = 20,00 \text{ ppm}$ )
- šest jednakih obroka otopine analizirano je na identičan način



rezultati kvantitativnog određivanja željeza

srednja vrijednost

$$\bar{x} = \frac{19,4 + 19,5 + 19,6 + 19,8 + 20,1 + 20,3}{6} = 19,78 \approx 19,8 \text{ ppm Fe}$$

medijan

$$\text{medijan} = \frac{19,6 + 19,8}{2} = 19,7 \text{ ppm Fe}$$

⇒ **preciznost** ⇒ reproducibilnost mjerena  
(blizina rezultata mjerena dobivenih na identičan način)

⇒ mjera preciznosti (funkcija odstupanja od srednje vrijednosti):  $d_i = |x_i - \bar{x}|$

⇒ **standardno odstupanje** (devijacija)

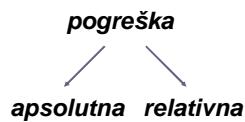
⇒ **varijanca**

⇒ **koeficijent varijacije**

⇒ **raspon**

⇒ **točnost** ⇒ blizina mjerena i točne ili prihvaćene vrijednosti

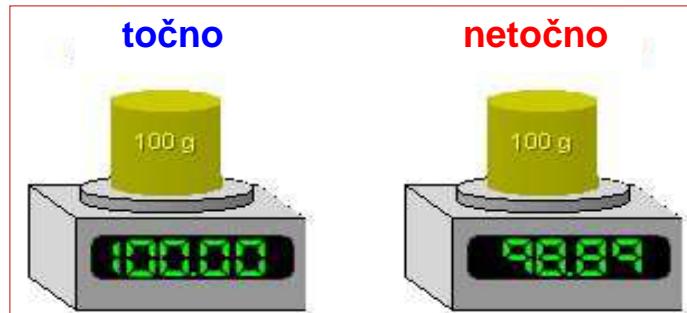
⇒ mjera točnosti:

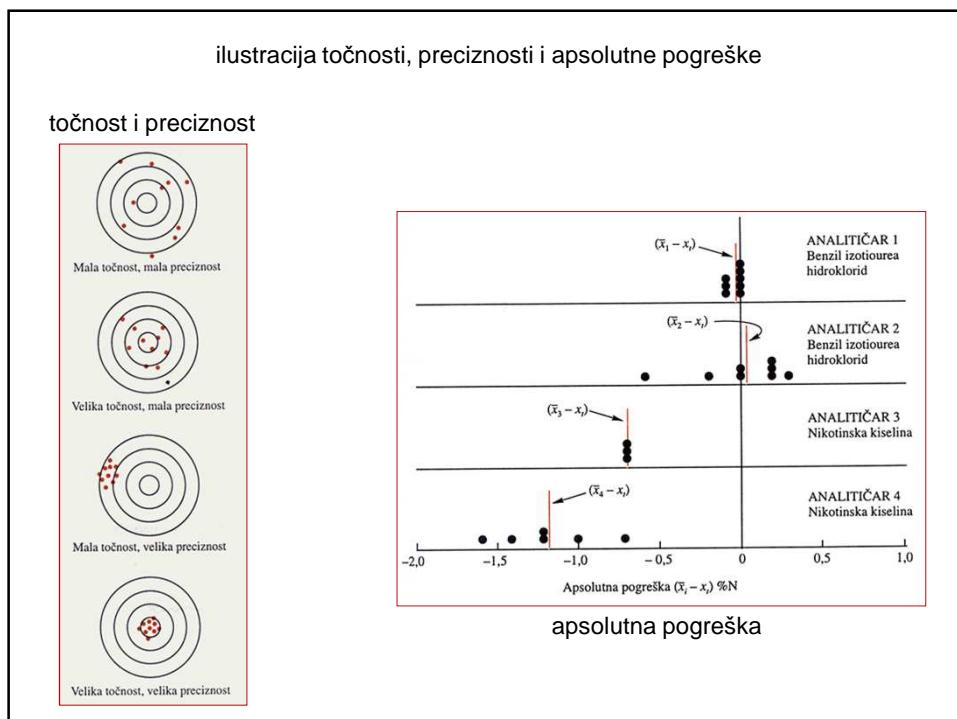
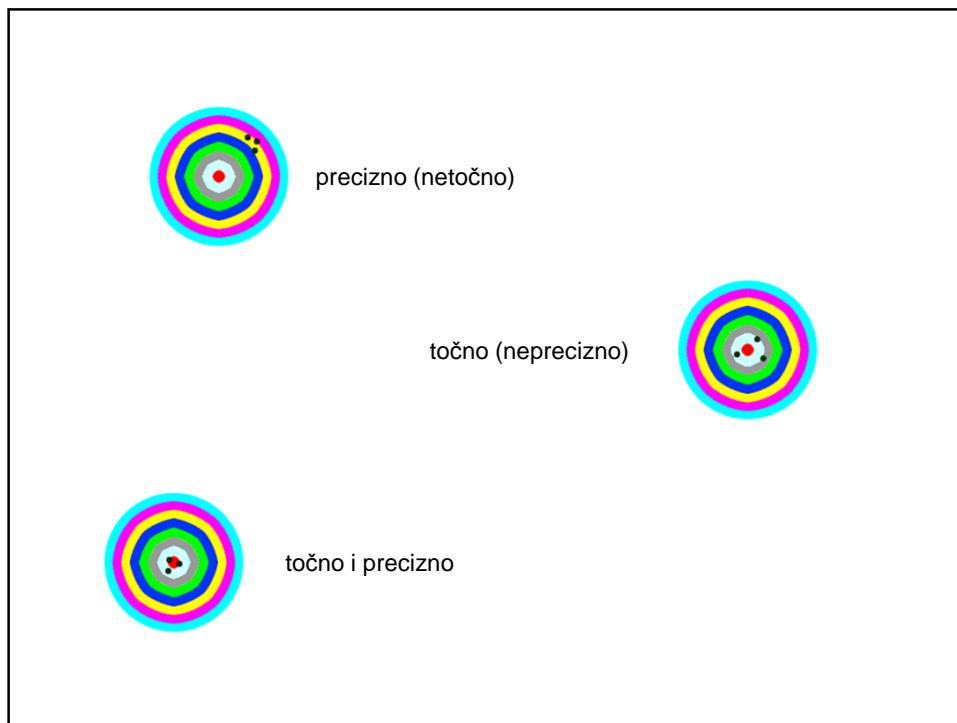


$$E = x_i - x_t$$

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100\%$$

### TOČNOST I PRECIZNOST

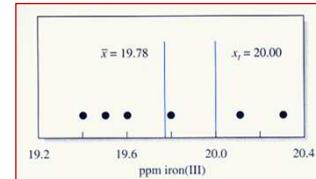




primjer – nastavak:

$$x_t = 20,00 \text{ ppm}$$

$$x_i = 19,80 \text{ ppm} \text{ (prvi s lijeva)}$$



apsolutna pogreška:

$$E = x_i - x_t$$

$$E = 19,80 - 20,00 = -0,20 \text{ ppm}$$

relativna pogreška:

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100 \%$$

$$E_r = \frac{19,80 - 20,00}{20,00} \times 100 \% = -1 \%$$

## PRECIZNOST

→ eksperimentalno standardno odstupanje:

→ za mali skup podataka

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

odstupanje  $i$ -tog mjerenja od srednje vrijednosti  
broj stupnjeva slobode

ili (drugi oblik jednadžbe):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N}}{N-1}}$$

stupnjevi slobode → prikazuju broj nezavisnih rezultata koji ulaze u račun standardne devijacije

- kad je populacijsko stand. odstupanje nepoznato, dvije se veličine moraju izvući iz istovjetnih mjerena:  $\bar{x}$  i  $s$
- jedan stupanj slobode se troši na utvrđivanje  $\bar{x} \rightarrow N-1$   
devijacija daje nezavisnu mjeru preciznosti

**uzorak**  
analitički  
statistički

statistički:

uzorak = konačan broj podataka – dio populacije

populacija = beskonačan broj podataka

$$N \rightarrow \infty \quad \bar{x} \rightarrow \mu \quad s \rightarrow \sigma$$

→ populacijska srednja vrijednost,  $\mu$

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad N \rightarrow \infty$$

→ populacijsko standardno odstupanje,  $\sigma$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$$

vrijedi pravilo:  $n > 20 \Rightarrow s \rightarrow \sigma$   
uzorak → populacija

→ varijanca,  $s^2$  = kvadrat standardnog odstupanja

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}$$

→ relativno standardno odstupanje,  
 $RSD$  = dijeljenje standardnog odstupanja  
sa srednjom vrijednosti

$$RSD = (s / \bar{x}) \times 1000$$

dijelovi na tisuću, ppt

→ koeficijent varijacije,  
 $CV$  = dijeljenje standardnog odstupanja  
sa srednjom vrijednosti

$$CV = (s / \bar{x}) \times 100$$

postotci, %

→ raspon,  $w$  = razlika između najmanje i  
najveće vrijednosti skupa podataka

$$w = x_{\text{maks}} - x_{\text{min}}$$

## PODJELA POGREŠAKA

### **sustavna (odrediva) ➔**

srednja vrijednost podataka, različita od prihvaćene vrijednosti ➔  
utječe na točnost rezultata

### **slučajna (neodrediva) ➔**

podaci raspršeni manje ili više simetrično oko srednje vrijednosti ➔  
utječe na preciznost mjerena

**gruba ➔** velika – rezultati preniski ili previsoki – ljudski faktor – dovode do pojave rezultata koji odstupaju (test)

### **sustavne pogreške:**

→ mogu biti (podrijetlo):

**instrumentne** – nesavršenost mjernih uređaja i nestabilnost napajanja  
**metodne** – neidealno kemijsko ili fizičko ponašanje analitičkih sustava  
**osobne** – nepažnja ili osobna ograničenja

→ mogu biti (utjecaj na rezultat):

**konstantne** (stalne, neovisne o veličini uzorka)  
**proporcionalne** (razmjerne, ovisne o veličini uzorka)

→ mogu se:

**utvrditi i ukloniti** (primjena standardnih referentnih materijala, primjena druge nezavisne analitičke metode, analiza "slijepog" uzorka, promjena veličine uzorka,...)

**primjer** konstantne pogreške:

→ pretpostavka: gubi se 0,5 mg taloga zbog ispiranja sa 200 mL otopine za ispiranje

→ ako talog važe 500 mg, relativna pogreška prouzročena gubitkom zbog otapanja je

$$-(0,5 / 500) \times 100 = -0,1 \%$$

→ ako talog važe 50 mg, gubitak rezultira relativnom pogreškom

$$-(0,5 / 50) \times 100 = -1,0 \%$$

utjecaj na rezultat!

**slučajne pogreške:**

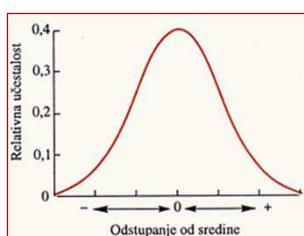
→ postoje u svakom mjerenuju

→ pojavljuju se pri krajnjim granicama osjetljivosti mjernog sustava

→ postoji niz uzročnika, ne mogu se identificirati, mjeriti niti kontrolirati

→ razdioba eksperimentnih podataka:

**Gaussova krivulja**



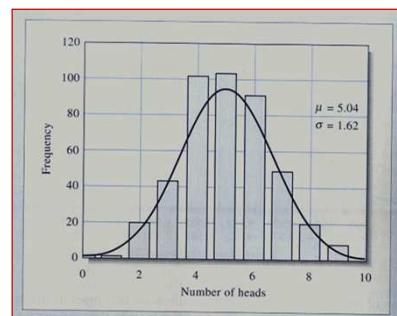
simetrična razdioba podataka oko **srednje** vrijednosti za beskonačan niz podataka

### primjer: pismo-glava

- baciti kovanicu 10 puta → koliko puta će se okrenut glava?

- podaci studenata tijekom 18 godina (1980-1998.)

broj glava	frekvencija
0	1
1	1
2	22
3	42
4	102
5	104
6	92
7	48
8	22
9	7
10	1

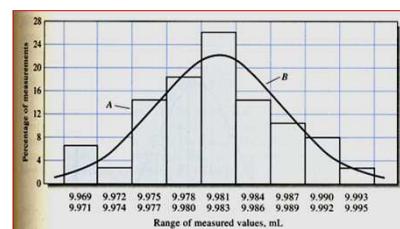


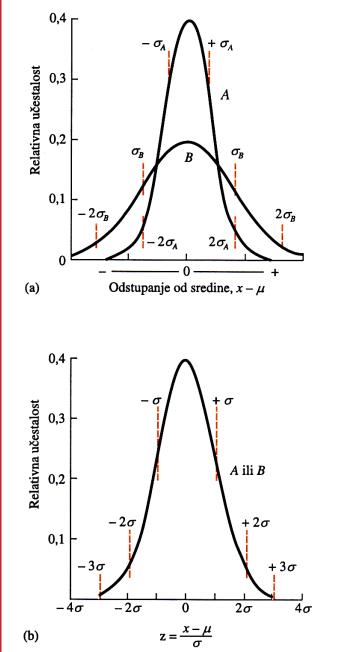
histogram

### primjer: baždarenje pipete

A	B	C	D	E	F	G	H
1 Replicate Data for the Calibration of a 10-mL Pipet*							
2 Trial	Trial	Volume, mL	Volume, mL	Trial	Trial	Volume, mL	
3 1	2	9.968	18	9.975	35	9.976	
4 2	9.973	19	9.980	36	9.990		
5 3	9.966	20	9.994	37	9.988		
6 4	9.980	21	9.992	38	9.971		
7 5	9.975	22	9.984	39	9.986		
8 6	9.982	23	9.981	40	9.978		
9 7	9.986	24	9.987	41	9.986		
10 8	9.982	25	9.978	42	9.982		
11 9	9.981	26	9.983	43	9.977		
12 10	9.990	27	9.982	44	9.977		
13 11	9.980	28	9.991	45	9.986		
14 12	9.969	29	9.981	46	9.978		
15 13	9.978	30	9.969	47	9.983		
16 14	9.971	31	9.985	48	9.980		
17 15	9.982	32	9.977	49	9.984		
18 16	9.983	33	9.976	50	9.979		
19 17	9.988	34	9.983				
20 *Data listed in the order obtained							
21 Mean	9.982	Maximum	9.994				
22 Median	9.982	Minimum	9.969				
23 Std. Dev.	0.0056	Spread	0.025				

Frequency Distribution of Data from Table 6-2		
Volume Range, mL	Number in Range	% in Range
9.969-9.971	3	6
9.972-9.974	1	2
9.975-9.977	7	14
9.978-9.980	9	18
9.981-9.983	13	26
9.984-9.986	7	14
9.987-9.989	5	10
9.990-9.992	4	8
9.993-9.995	1	2
Total = 50		Total = 100%





→ dvije populacije podataka – razlika u standardnom odstupanju → za B je dvostruko veća nego za A

→ kad se uvede nova apscisa z obje krivulje postaju jednake (z → populacijsko odstupanje rezultata prema standardnoj devijaciji → bezdimenzijska veličina)

općenita svojstva „normalne“ krivulje:

- 1 – srednja vrijednost je u središnjoj točki s najvećom učestalošću
- 2 – oko maksimuma je simetrična razdioba pozitivnih i negativnih odstupanja
- 3 – učestalost se eksponencijalno smanjuje s povećanjem odstupanja

površina ispod normalne krivulje:

- 68,3 % je u granicama jednog standardnog odstupanja ( $\pm 1\sigma$ ) od srednje vrijednosti  $\mu$
- 95,5 % je u granicama  $\pm 2\sigma$
- 99,7 je u granicama  $\pm 3\sigma$

definiranje intervala oko srednje vrijednosti skupa gdje se može očekivati da se nalazi populacijska srednja vrijednost uz određenu vjerojatnost

→ GRANICE POUZDANOSTI (*confidence limits*) određuju područje oko  $\bar{x}$  u kojemu se vjerojatno nalazi  $\mu$ .

→ INTERVAL POUZDANOSTI (*confidence interval*) je interval omeđen granicama pouzdanosti

→ ako je s dobra aproksimacija od  $\sigma$  interval pouzdanosti je uži nego ako se procjena temelji na samo nekoliko mjerena

→ RAZINA POUZDANOSTI (*confidence level*) je vjerojatnost izražena u postocima.

- osjenčana površina je između  $-z$  i  $+z$
- broj na osjenčanoj površini je postotak od ukupne vrijednosti površine pod krivuljom

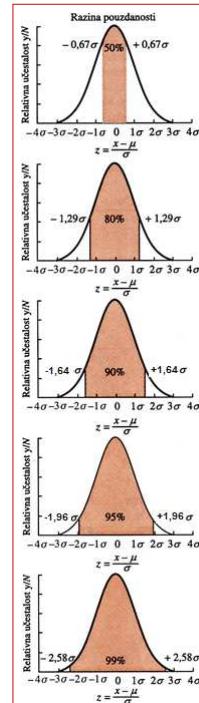
→ primjer: 90% je vjerojatno da se  $\mu$  nalazi u granicama  $+1,64\sigma$  i  $-1,64\sigma$  svakog mjerenja → razina pouzdanosti = 90%; interval pouzdanosti =  $\pm 1,64\sigma$

→ granica pouzdanosti pojedinačnog mjerenja za  $\mu = x \pm z\sigma$

→ granica pouzdanosti za više mjeranja

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

Razina pouzdanosti, %	$z$
50	0,67
68	1,00
80	1,29
90	1,64
95	1,96
96	2,00
99	2,58
99,7	3,00
99,9	3,29



primjer: određivanje sadržaja olova u uzorku krvi

Sample	$x_i$	$x_i^2$
1	0.752	0.565504
2	0.756	0.571536
3	0.752	0.565504
4	0.751	0.564001
5	<u>0.760</u>	<u>0.577600</u>
	$\sum x_i = 3.771$	$\sum x_i^2 = 2.844145$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} = \frac{3.771}{5} = 0.7542 \approx 0.754 \text{ ppm Pb}$$

$$\frac{(\sum x_i)^2}{N} = \frac{(3.771)^2}{5} = \frac{14.220441}{5} = 2.8440882$$

- srednja vrijednost
- stan. devijacija

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N-1}}$$

$$s = \sqrt{\frac{2.844145 - 2.8440882}{5-1}} = \sqrt{\frac{0.0000568}{4}} = 0.00377 \approx 0.004 \text{ ppm Pb}$$

- (a)  $s^2 = (0.0038)^2 = 1.4 \times 10^{-5}$   
 (b)  $RSD = \frac{0.0038}{0.754} \times 1000 \text{ ppt} = 5.0 \text{ ppt}$   
 (c)  $CV = \frac{0.0038}{0.754} \times 100\% = 0.50\%$   
 (d)  $w = 0.760 - 0.751 = 0.009 \text{ ppm Pb}$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} = \frac{\sum_{i=1}^N (d_i)^2}{N - 1}$$

varijanca

$$RSD = s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

relativna standardna devijacija

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

koeficijent varijacije

$$RSD \text{ in ppt} = \frac{s}{\bar{x}} \times 1000 \text{ ppt}$$

## PROSUDBA ANALITIČKIH PODATAKA MJERENJE → NEPOUZDANOST → PONAVLJANJE

### OSNOVNI IZRAZI

#### PRECIZNOST

srednja vrijednost, $\bar{x}$	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$ <small><math>x_i</math> = pojedinačno mjerjenje <math>N</math> = broj mjerena</small>
odstupanje od srednje vrijednosti, $d_i$	$d_i =  x_i - \bar{x} $
standardno odstupanje, $s$	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N-1} (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$ <small><math>N-1</math> = broj stupnjeva slobode</small>

varijanca, $s^2$	$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}$
relativno standardno odstupanje (devijacija), $RSD$	$RSD = (s / \bar{x}) \times 1000 \quad (\text{ppt})$
koeficijent varijacije, $CV$	$CV = (s / \bar{x}) \times 100 \quad (\%)$
raspon, $w$	$w = x_{i_{\max}} - x_{i_{\min}}$

populacijska srednja vrijednost, $\mu$	$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad N \rightarrow \infty$
populacijsko standardno odstupanje, $\sigma$	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$
standardna pogreška srednje vrijednosti, $s_m$	$s_m = s / \sqrt{N}$
<b>vrijedi pravilo: <math>n &gt; 20 \Rightarrow s \approx \sigma</math></b>	

### TOČNOST

apsolutna pogreška, $E$	$E = x_i - x_t$
relativna pogreška, $E_r$	$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100 \quad (\%)$

1. Željezo je u uzorku tla određeno kolorimetrijskom metodom, čime su dobiveni sljedeći podaci: 1.67, 1.63 i 1.70 ppm. Izračunajte standardnu devijaciju mjerena.

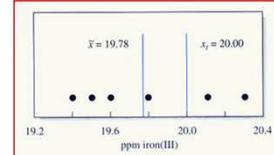
$x_i$	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
1.67	0.00	0.0000
1.63	0.04	0.0016
1.70	0.03	0.0009
$\bar{x} = 5.00/3 = 1.67$		$\Sigma = 0.0025$

$$s = \sqrt{\frac{N}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \cdot \sqrt{\frac{i-1}{N-1}}$$

$$s = \sqrt{\frac{0.0025}{2}} = 0.0354 = 0.04 \text{ ppm}$$

2. Pomoću podataka iz priložene tablice izračunajte (prvi primjer):

- aritmetičku sredinu;
- medijan;
- standardnu devijaciju;
- prosječno odstupanje od srednje vrijednosti;
- relativnu standardnu devijaciju;
- absolutnu pogrešku;
- relativnu pogrešku.



Koncentracija Fe, ppm $x_i$	Odstupanje od sredine $ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
$x_1$ 19,4	0,38	0,1444
$x_2$ 19,5	0,28	0,0784
$x_3$ 19,6	0,18	0,0324
$x_4$ 19,8	0,02	0,0004
$x_5$ 20,1	0,32	0,1024
$x_6$ 20,3	0,52	0,2704
$\Sigma x_i =$ 118,7		$\Sigma (x_i - \bar{x})^2 = 0,6284$

Koncentracija Fe, ppm $x_i$	Odstupanje od sredine $ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
$x_1$ 19,4	0,38	0,1444
$x_2$ 19,5	0,28	0,0784
$x_3$ 19,6	0,18	0,0324
$x_4$ 19,8	0,02	0,0004
$x_5$ 20,1	0,32	0,1024
$x_6$ 20,3	0,52	0,2704
$\sum x_i =$ 118,7		$\Sigma (x_i - \bar{x})^2 = 0,6284$

aritmetička sredina:  $\bar{x} = \frac{19,4 + 19,5 + 19,6 + 19,8 + 20,1 + 20,3}{6} = 19,78 = 19,8 \text{ ppm}$

**medijan** =  $\frac{19,6 + 19,8}{2} = 19,7 \text{ ppm}$  (paran broj podataka!)

standardno odstupanje:  $s = \sqrt{\frac{0,6284}{5}} = 0,354 = 0,35 \text{ ppm}$

prosječno odstupanje:  $\bar{d} = \frac{1,70}{6} = 0,283 = 0,28 \text{ ppm}$

relativno standardno odstupanje:  $RSD = \frac{0,354}{19,78} \times 1000 = 17,89 = 17,9 \text{ ppm}$

apsolutna pogreška: (pretpostavka  $\rightarrow x_t = 20,00 \text{ ppm Fe}$ )

$$E = 19,78 - 20,00 = -0,22 \text{ ppm}$$

relativna pogreška:  $E_r = \frac{-0,22}{20,00} \times 100 = -1,1\%$

može se dodatno izračunati

varijanca:  $v = s^2 = \frac{0,6284}{5} = 0,13 (\text{ppmFe})^2$

raspon:  $w = 20,3 - 19,4 = 0,9 \text{ ppm}$

koeficijent varijacije:  $CV = \frac{0,354}{0,78} \times 100 = 1,8\%$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \%$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 1000 \text{ ppt}$$

Koncentracija Fe, ppm $x_i$	Odstupanje od sredine $ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
$x_1$ 19,4	0,38	0,1444
$x_2$ 19,5	0,28	0,0784
$x_3$ 19,6	0,18	0,0324
$x_4$ 19,8	0,02	0,0004
$x_5$ 20,1	0,32	0,1024
$x_6$ 20,3	0,52	0,2704
$\sum x_i =$ 118,7		$\Sigma (x_i - \bar{x})^2 = 0,6284$

3. Metodom temeljenom na apsorpciji zračenja elementne žive određena je količina žive prisutna u tkivima **sedam** riba ulovljenih u jezeru Erie. Izmjereni podatci prikazani su tablicom. Izračunajte standardnu devijaciju metode, temeljenu na skupu podataka.

Primjerak	Broj istovjetnih uzoraka	sadržaj Hg, ppm	Sredina ppm, Hg	Zbroj kvadrata odstupanja od sredine
1	3	1,80, 1,58, 1,64	1,673	0,0258
2	4	0,96, 0,98, 1,02, 1,10	1,015	0,0115
3	2	3,13, 3,35	3,240	0,0242
4	6	2,06, 1,93, 2,12, 2,16, 1,89, 1,95	2,018	0,0611
5	4	0,57, 0,58, 0,64, 0,49	0,570	0,0114
6	5	2,35, 2,44, 2,70, 2,48, 2,44	2,482	0,0685
7	4	1,11, 1,15, 1,22, 1,04	1,130	0,0170
$N = 28$		zbroj kvadrata = 0,2196		

Primjerak	Broj istovjetnih uzoraka	sadržaj Hg, ppm	Sredina ppm, Hg	Zbroj kvadrata odstupanja od sredine
1	3	1,80, 1,58, 1,64	1,673	0,0258
2	4	0,96, 0,98, 1,02, 1,10	1,015	0,0115
3	2	3,13, 3,35	3,240	0,0242
4	6	2,06, 1,93, 2,12, 2,16, 1,89, 1,95	2,018	0,0611
5	4	0,57, 0,58, 0,64, 0,49	0,570	0,0114
6	5	2,35, 2,44, 2,70, 2,48, 2,44	2,482	0,0685
7	4	1,11, 1,15, 1,22, 1,04	1,130	0,0170
$N = 28$		zbroj kvadrata = 0,2196		

1. uzorak:

broj mjerena:

$$N = 3+4+2+6+4+5+4 = 28$$

broj različitih uzoraka:  $n = 7$

$$\Sigma(x_i - \bar{x})^2_n = 0.0258 + 0.0115 + 0.0242 + \\ + 0.0611 + 0.0114 + 0.0685 + \\ + 0.0170 = 0.2196$$

$$28 - 7 = 21 > 20 \Rightarrow s \rightarrow \sigma$$

$$s = \sqrt{\frac{0.2196}{28-7}} = 0.10 \text{ ppmHg}$$

**3. A)** Izračunajte 50% i 90% granice pouzdanosti za prvi rezultat (1,8 ppm Hg) u zadatku 3.

**ranije izračunato:**  $s = 0,10 \text{ ppm Hg}$ ;  $s \rightarrow \sigma$

**iz tablice odčitano:**  $z = 0,67$  i  $z = 1,96$

**slijedi prema:**  $\mu = x \pm z\sigma$

$$50\% \text{ GP za } \mu = 1,80 \pm 0,67 \times 0,01 = 1,80 \pm 0,07$$

$$95\% \text{ GP za } \mu = 1,80 \pm 1,96 \times 0,10 = 1,80 \pm 0,20$$

**znači:**

50% je vjerojatno da se populacijska srednja vrijednost nalazi u intervalu između 1,73 i 1,87 ppm Hg

90% je vjerojatno da se populacijska srednja vrijednost nalazi u intervalu između 1,60 i 2,00 ppm Hg

**3. B)** Izračunajte granice pouzdanosti od 50% i 95% za srednju vrijednost uzorka 1 (1,67 ppm Hg)

**ranije izračunato:**  $s = 0,10 \text{ ppm Hg}$ ;  $s \rightarrow \sigma$

**slijedi prema:**  $\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$

$$50\% \text{ GP} = 1,67 \pm \frac{0,67 \times 0,10}{\sqrt{3}} = 1,67 \pm 0,04$$

$$95\% \text{ GP} = 1,67 \pm \frac{1,96 \times 0,10}{\sqrt{3}} = 1,67 \pm 0,11$$

**znači:**

50% je vjerojatno da se populacijska srednja vrijednost nalazi u intervalu između 1,63 i 1,71 ppm Hg

90% je vjerojatno da se populacijska srednja vrijednost nalazi u intervalu između 1,56 i 1,78 ppm Hg

**3. C)** Koliko je istovjetnih mjerena potrebno za 1. uzorak da bi se 95 %-tni interval smanjio na  $\pm 0,07$  ppm Hg?

slijedi prema jednadžbi:  $\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$

$$0,07 = \pm \frac{zs}{\sqrt{N}} = \pm \frac{1,96 \times 0,10}{\sqrt{N}}$$

$$\sqrt{N} = \pm \frac{1,96 \times 0,10}{0,07} = \pm 2,80$$

$$N = (\pm 2,8)^2 = 7,8 \rightarrow \mathbf{8 \text{ mjerena}}$$

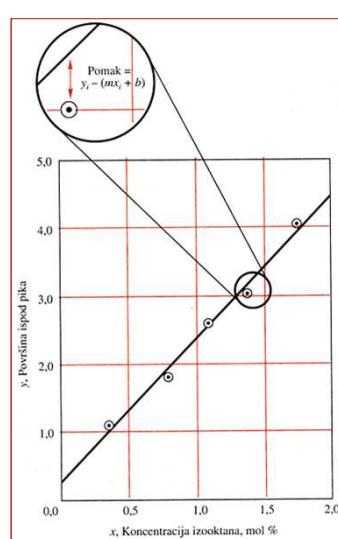
### METODA NAJMANJIH KVADRATA ZA IZVEDBU BAŽDARNOG DIJAGRAMA (regresijska analiza)

#### uvjet:

- istinski linearan odnos → odstupanje točaka rezultat je pogreške mjerena

#### rezultat:

- pravac kojim su minimizirani kvadra pojedinačnih vertikalnih odstupanja
- najbolja ravna linija za niz parova x,y



**jednadžba pravca:**  $y = mx + b$

$N$  = broj parova podataka x,y

$S_{xx}$ ,  $S_{yy}$  = sume kvadrata odstupanja od srednje vrijednosti za pojedinačne x i y

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$$

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

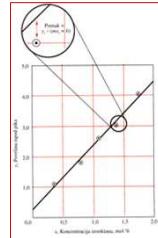
$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

#### IZVEDENI IZRAZI

**jednadžba pravca:**  $y = mx + b$

nagib pravca, $m$	$m = S_{xy} / S_{xx}$
odsječak pravca, $b$	$b = \bar{y} - m\bar{x}$
standardno odstupanje regresije, $s_r$	$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}}$
standardno odstupanje nagiba, $s_m$	$s_m = \sqrt{s_r^2 / S_{xx}}$
standardno odstupanje odsječka, $s_b$	$s_b = s_r \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = \sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2 / \sum x_i^2}}$
standardno odstupanje rezultata, $s_c$	$s_c = \frac{s_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}}$
	$\bar{y}_c$ = srednja vrijednost M istovjetnih analiza $M$ = broj točaka

4. Prva dva stupca tablice sadrže eksperimentne podatke prikazane i slikom. Učinite analizu podataka metodom najmanjih kvadrata za dobivanje odgovarajuće linearne ovisnosti.



Molni postotak izooktana, $x_i$	Površina ispod pika, $y_i$	$x_i^2$	$y_i^2$	$x_i y_i$
0,352	1,09	0,12390	1,1881	0,38368
0,803	1,78	0,64481	3,1684	1,42934
1,08	2,60	1,16640	6,7600	2,80800
1,38	3,03	1,90440	9,1809	4,18140
1,75	4,01	3,06250	16,0801	7,01750
5,365	12,51	6,90201	36,3775	15,81992

račun:

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

sume kvadrata odstupanja od srednje vrijednosti

$$S_{xx} = 1.14537$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = 5.07748$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

$$S_{xy} = 2.39669$$

$$y = mx + b \quad \rightarrow \quad m = S_{xy}/S_{xx} \\ b = \bar{y} - m\bar{x}$$

$$m = 2.4102/1.14525 = 2.1045 = 2.09 \\ b = 2.502 - 2.10 \cdot 1.073 = 0.24386 = 0.26$$

standardna odstupanja

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N-2}} \quad s_b = s_r \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = \sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2 / \sum x_i^2}}$$

$$s_m = \sqrt{s_r^2 / S_{xx}}$$

standardno odstupanje regresije,  $s_r = 0,144 = 0,14$

standardno odstupanje nagiba pravca,  $s_m = 0,13$

standardno odstupanje odsječka,  $s_b = 0,16$

5. Pomoću kalibracijske krivulje iz prethodnog primjera određena je koncentracija izooktana u smjesi ugljikovodika u uzorku za koji je izmjerena površina pika iznosila 2.65.

Izračunajte molni postotak izooktana i standardnu devijaciju rezultata, uz pretpostavku da je:

- dobivena površina rezultat jednog mjerjenja;
- dobivena površina srednja vrijednost četiri mjerjenja.

jedn. pravca:  $y = 2.09 x + 0.26$

$$x = \frac{2.65 - 0.26}{2.09} = 1.14 \text{ mol\%}$$

$$s_c = \frac{s_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}}$$

$$s_c = \frac{0.14}{2.09} \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(2.65 - 12.51/5)^2}{2.09^2 \times 1.145}} = 0.074 \text{ mol\%}$$

$$s_c = \frac{0.14}{2.09} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \frac{(2.65 - 12.51/5)^2}{2.09^2 \times 1.145}} = 0.046 \text{ mol\%}$$

#### **PODACI KOJI ODSTUPAJU $\Rightarrow$ ODBACITI ILI NE?**

#### **VELIKI BROJ MJERENIH REZULTATA $\rightarrow$ STATISTIČKA PRAVILA I TESTOVI**

- (t-test → granica pouzdanosti za srednju vrijednost;  
Q-test → test za sumnjivi rezultat;  
f-test → usporedba preciznosti, usporedba  
postupaka, određivanje identičnosti ili  
različitosti analiziranih uzoraka)

#### **MALI BROJ MJERENIH REZULTATA → PREPORUKE ZA OBRADBU:**

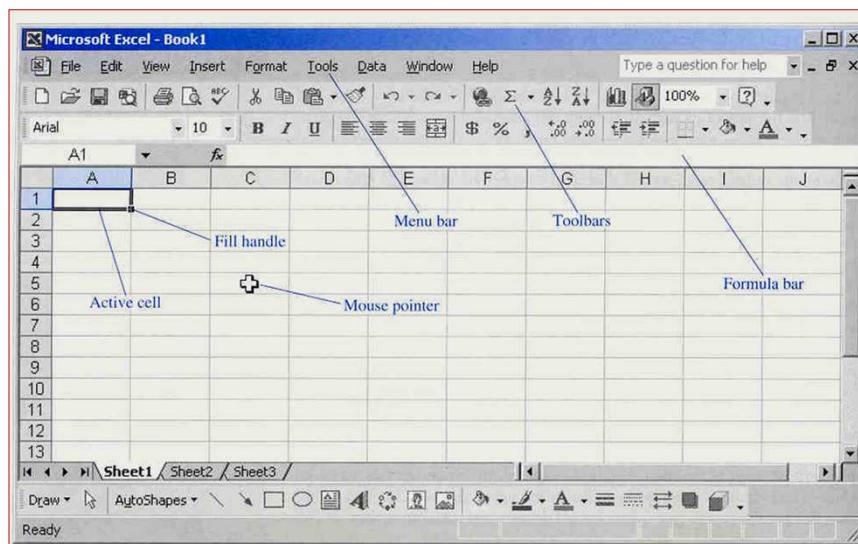
- ✚ opetovano razmišljanje o svim čimbenicima koji mogu utjecati na sumnjivi rezultat
- osnovni zahtjev:**
- ✚ *pozorno pisan laboratorijski dnevnik koji sadrži bilješke o svim opažanjima!!!*
- ✚ procjena preciznosti koju se može očekivati uz primijenjenu metodu (kada je moguće) i procjena je li podatak koji odstupa doista sumnjiv
- ✚ ponavaljanje analize (kad je moguće)
- ✚ primjena nekog od statističkih testova ako nije moguće ponoviti analizu

#### **ZNAČAJNE ZNAMENKE I ZAOKRUŽIVANJE REZULTATA**

- ✚ ZNAČAJNE ZNAMENKE: sve sigurne znamenke i prva nesigurna znamenka u broju
- ✚ ZAOKRUŽIVANJE REZULTATA: rezultat treba sadržavati značajne znamenke!
- ✚ REZULTAT SE ZAOKRUŽUJE TEK NAKON ZAVRŠENOG RAČUNA!
- ✚ **REZULTAT SE NE TEMELJI NA BROJU ZNAMENAKA UPORABLJENOG KALKULATORA!**

računalni programi namijenjeni statistici, različitim izračunima, grafičkim prikazima....

primjer:



primjer: gravimetrijsko određivanje klorida

tekstualni unos:

postoji mogućnost proširivanja kolona  
(ugađanje prema duljini teksta)

A	B	C	D
1	Gravimetric Determination of Chloride		
2	Samples		
3	Mass of bottle plus sample, g		
4	Mass of bottle less sample, g		
5	Mass of sample, g		
6			
7	Crucible masses, with AgCl, g		
8	Crucible masses, empty, g		
9	Mass of AgCl, g		
10			
11	% Chloride		
12	Mean % Chloride		
13	Standard deviation, % Chloride		
14	RSD, parts per thousand		
15			

unos brojčanih vrijednosti:

	A	B	C	D
1	Gravimetric Determination of Chloride			
2	Samples	1	2	3
3	Mass of bottle plus sample, g	27.6115	27.2185	26.8105
4	Mass of bottle less sample, g	27.2185	26.8105	26.4517
5	Mass of sample, g	0.3930		
6				
7	Crucible masses, with AgCl, g			
8	Crucible masses, empty, g			
9	Mass of AgCl, g			

račun razlike:

⇒ odabratи polje B5

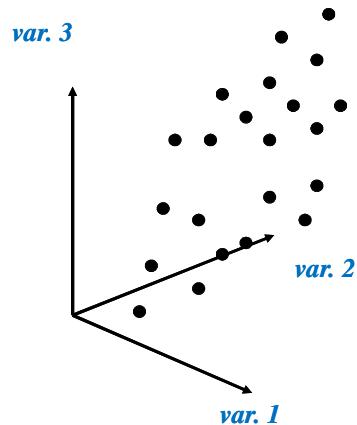
⇒ upisati

=b3-b4 [..]

## Multivarijatne metode anализе

**Analiza glavnih komponentи**  
*(engl. Principal Components Analysis, PCA)*

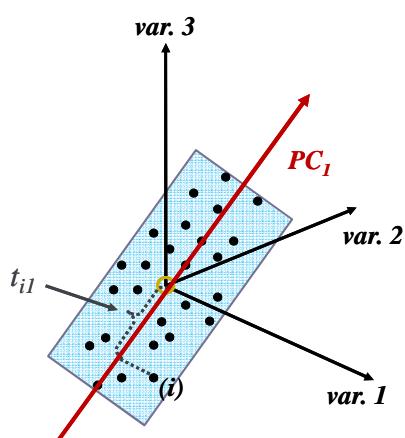
- svaka točka predstavlja uzorak mjerjen na npr. 3 valne duljine:



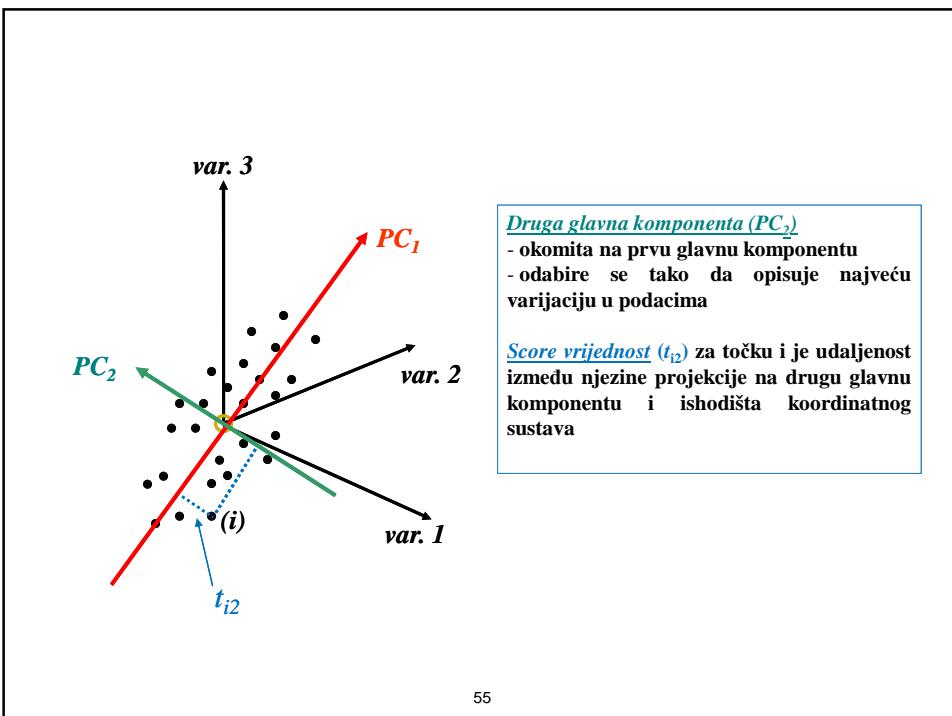
53

***Prva glavna komponenta ( $PC_1$ )***  
- opisuje najveću varijaciju u podacima

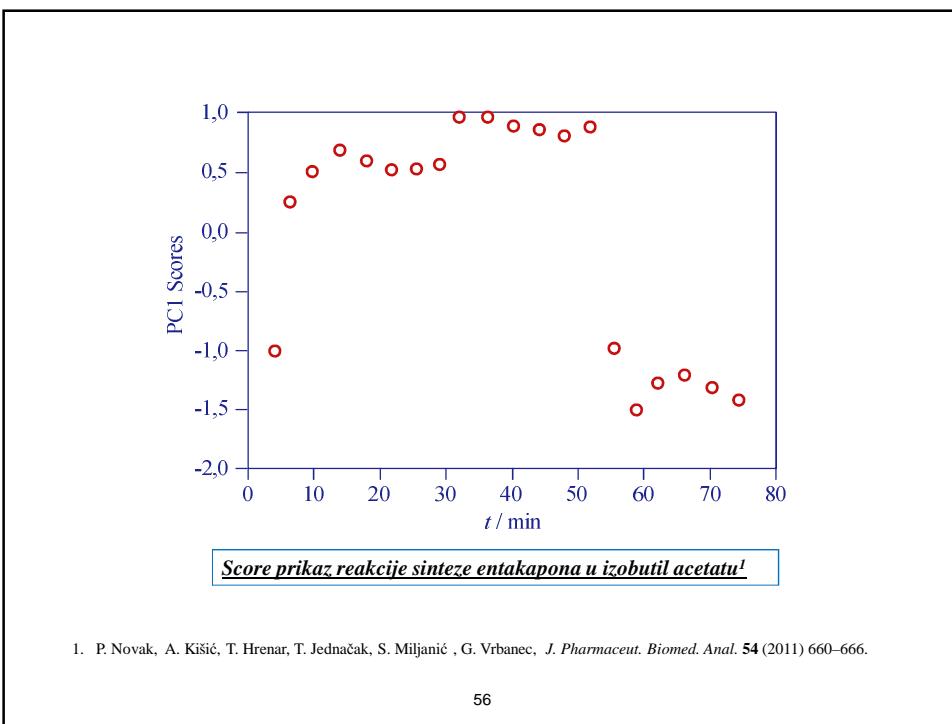
***Score vrijednost ( $t_{1i}$ )*** za točku  $i$  je udaljenost između njezine projekcije na drugu glavnu komponentu i ishodišta koordinatnog sustava



54



55



1. P. Novak, A. Kišić, T. Hrenar, T. Jednačak, S. Miljanić , G. Vrbanec, *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* **54** (2011) 660–666.

56